

公開実用 昭和60— 35730

④ 日本国特許庁 (JP)

① 実用新案出願公開

② 公開実用新案公報 (U)

昭60-35730

⑤ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

③ 公開 昭和60年(1985)3月12日

B 01 D 53/14

A-7917-4D

53/22

7917-4D

C 01 B 3/50

7918-4G

審査請求 未請求 (全 頁)

⑥ 考案の名称 水素ガス除去器

⑦ 実 願 昭58-127264

⑧ 出 願 昭58(1983)8月19日

⑨ 考 案 者 原 田 良 夫

高砂市荒井町新浜2丁目1番1号 三菱重工業株式会社高砂研究所内

⑩ 出 願 人 三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

⑪ 復 代 理 人 弁 理 士 内 田 明

外1名



明 細 書

1. 考案の名称

水素ガス除去器

2. 実用新案登録請求の範囲

外側を紙で包みこんだ水素透過性金属薄膜よりなる気密容器内に水素吸蔵性合金微粉末を収納してなる水素ガス除去器。

3. 考案の詳細な説明

本考案は水素のみを有効に除去する器具に関し、特に空気中は勿論減圧環境下、窒素、アルゴンなどの不活性気体中などに含まれる水素のみを有効に除去する器具に関するものである。

ここ十数年来水素が有望な新エネルギーの一つとして将来重要な役割を果たすものとして注目されている。これは、水素が2次エネルギーとして水との間を往復 ($H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons H_2O$) させることにより再生可能で枯渇することがないエネルギー源となる上、自然環境を汚染したり破壊する心配の少ない清浄な燃料であることに対する期待である。



しかし、一方では、水素は酸素との化学的親和力が強く、その反応は水素爆鳴気と呼ばれるような大きな音を発して爆発することもよく知られており、その取扱いには慎重な安全対策を確立することが急務である。水素は非常に軽く又分子及び原子半径が最も小さい元素であるため、僅かな構造物の隙間はもちろん、原子状態ではすべての実用金属中へも浸透し拡散する性質をもっているため、安全対策についてもこれらの特徴を十分理解しておく必要がある。

水素が存在する環境は、水素タンク、同ポンプなどの貯蔵設備のみならず、水溶液を電気分解する際の陰極から発生し、又鋼材を酸（塩酸、硫酸）中に浸漬した際にもさらに亜鉛、アルミニウムなどを苛性アルカリ溶液中に浸漬した場合にも多量の水素が発生する。後者の化学反応を伴う水素の発生は大気に開放されているところでは爆発限界濃度以上になることが少ないので、危険は比較的少ないが、開放率が少なかつたり、水素ポンプなどの貯蔵設備などが密閉さ



れている場合には僅かな水素が漏洩したり、発生したりすると重大災害を誘発するおそれがある。

現在これらの安全対策としては水素を含む気体（空気）を①金属パラジウム膜のように水素を非常に透過しやすいものに導いて、水素のみを通加してこれを燃焼させて無害な水に変化させる。②開放率を向上させて水素の局部滞留をなくし、爆発限界濃度以下に保つ。③もちろん水素の発生、漏洩を極力なくす努力などが行なわれている。しかし①は装設が高価であり、運転費が嵩み、②、③は安全上十分な対策であるとはいえない。

本考案の目的は、空気中はもちろん減圧環境下、窒素、アルゴンなどの不活性気体中などに含まれる水素のみを有効に除去する装置を提案するものであり、本考案は外側を紙で包みこんだ水素透過性金属薄膜よりなる気密容器内に水素吸蔵性合金微粉末を収納してなる水素ガス除去器に関するものである。



上記構成の本考案水素除去器は下記のような効果を奏する。

- (1) 水素をよく吸収・吸蔵する合金（以下水素合金と呼ぶ）を微粉末としているので、その表面積が大きくなり、水素との接触面積が大となり、吸収率が向上する。
- (2) 水素合金は、環境中の水分（水蒸気）とも反応しやすいが、金属薄膜の中に入れているので、水分との接触はなく、常に吸収しやすい状態に置かれている。（水と反応した水素合金の表面には酸化膜が形成されるが、この膜は水素吸収性能を甚しく劣化させる性質をもっている。）
- (3) 水素は金属薄膜を通して水素合金と接触しこれに吸収されるが、水は金属薄膜を通過することができない。
- (4) 金属薄膜上で、水蒸気が結露して水滴が付着すると、水素の侵入が阻害されるが、金属薄膜上に水を吸収しやすい紙を密着して置くと（単なる密着でよい）水は水滴とならず、



吸収されるので、水素の侵入は妨げられることはない。

本考案において使用される金属薄膜としては、ニッケル、アルミニウム、チタン、鉄、銅、錫及びそれらの合金類などの薄膜がすべて使用できるが、鉄系の薄膜は水素の通過は容易であるが、赤さびが発生しやすいので必ずしも適切なものではない。しかし、赤さびが発生しない環境では十分使用できる。

これらの金属薄膜は通常の圧延機械で薄く延ばしたもの、電気めつき法によつてつくつた薄膜、蒸着法によつてつくつた薄膜などが適当である。又、水素合金と接触する金属薄膜の片面側は、アルゴンのイオンボンバード（アルゴンで 10^{-2} トール程度の減圧環境をつくり、両極間に高電圧を印加させグロー放電を行なわせて陰極をアルゴンイオンにて衝撃させること）によつて活性化（その表面に生成されている金属の酸化物を除去した状態をいう）しておくことが好ましい。このようにしておくとも内部に収納



されている水素合金は金属薄膜によつて汚染（金属薄膜の金属酸化物が水素合金へ移つてその活性力を失う）されることがない。

水素合金としては、Ti-Mn 合金の外、Mg-Ni, Mg-Cu, Fe-Ti, La-Ni などの合金が使用される。この水素合金も上述したアルゴンのイオンボンバードによりその表面に生成している酸化物層を除去して活性化しておくことが好ましい。

なお、活性化処理は、アルゴンイオンボンバードのみならず、空気を除去した容器中に、水素とアルゴンの混合ガスを入れ（1 ata）、水素合金又は金属薄膜を陽極として、タングステン陰極との間に電圧をかけ、両極間に発生するアークにより、水素合金又は金属薄膜の表面の酸化物層を除去して活性化することもある。

本考案の水素除去器は、狭い場所で水素が発生しやすい環境や水素含有ガス中からの水素の除去装置などに使用できる。又例えば海水を電気分解させて、塩素ガスを発生させると、これが海水成分と反応し次亜塩素塩をつくりこれが



海中生物の成長を抑制するので、海水を冷却水とするとところでは盛んに電解法が利用されている。しかし、電解時には同時に水素ガスが発生し、これが原因で爆発する事故が散見されているので、この装置にも取付けることができる。

以下本考案の水素除去容器の一部欠裁外觀図である第1図(a)とそのA部の拡大断面図である第1図(b)により、更に詳述する。活性化させた微粉末状の水素合金1を金属薄膜2の中に入れ、さらにその外側を紙3でつつむ、金属薄膜2の水素合金1と接触する面は、イオンボンバードなどを行なっているものを用いることが望ましい。このように水素合金粉末を内蔵した容器は、さらに多数の窓枠を設けたプラスチックの容器4内に収めることが好ましい。

水素を含む大気環境中に本考案の装置を設置すると水素は、紙3や金属薄膜2の存在に関係なく、内部へ侵入する。そして容器内の水素合金1と接触することによつて吸蔵されるので、容器内の水素分圧は常に非常に低く保たれるこ



ととなる。容器内外の水素分圧差が、水素の内部侵入の駆動力となつている。通常の大気中には必らず水蒸気が含まれており、環境の温度変化（特に温度低下）によつて、結露現象を生ずることがある。本容器の金属薄膜 2 上でも、結露現象が起り易いが、その上に設けている紙（F 紙のように水分をよく吸収するものが好ましい）3 が存在しているため水滴が付着することがないので、水素の内部侵入が容易である。

又金属薄膜 2 の存在は水分を透過させず、水素のみを通過させる作用を有するので内部の水素吸収金属は水素との反応のみが起り、金属粒子の表面は常に活性な状態を維持することができる。又水素吸収時に発生する熱（吸収熱）の影響を外部へ及ぼさない作用を有する。

金属薄膜 2 の内面をアルゴンイオンボンバードしておけば、その面は原子論的な意味で極めて活性な状態をしているため水素合金と同様な活性状態にあり、これを汚染することがない。

さらに水素合金そのものもアルゴンイオンボ

ンバードによつて活性化されているので、水素との反応が非常に高く、又粉末状態であるので、水素との接触面積が大きい特徴がある。

実施例

水素合金として Ti 50 - Mn 50 (原子重量比) 合金粉末を用い、これを 0.15 mm 厚の和紙を裏打ちした 0.01 mm 厚の純ニッケル薄膜中に収め、これをさらに、多数の 5 mm 直径の貫通孔を有するプラスチック容器に収容して本考案の容器を製作した。この容器を水素 1 % を含む空気 (相対湿度 80 %) 中に 100 時間放置して、その水素除去性能を 25 時間毎に調査した。(環境中の水素量を測定することによつて比較した。) この試験には、同じ水素合金を同量用い、金属薄膜及び和紙がない状態の容器についても同条件で供試して性能を比較した。

第 1 表はこの結果を示したもので、本考案の容器は非常によく水素を吸収しているのに対し、金属薄膜がないものや、和紙のないものは、水素吸収性能が低く、とくに長時間使用するに

たがつて、性能の低下が顕著である。この原因は金属薄膜や和紙のない状態では水分の侵入や水滴の生成によつて、水素の透過が妨げられたり、水素合金の活性が損なわれたりするためである。

第 1 表

| 区分 | 金属薄膜 | 和紙 | 水素吸収性能比 | | | |
|-------------|------|----|---------|-------|-------|--------|
| | | | 25h 後 | 50h 後 | 75h 後 | 100h 後 |
| 本 考 案 | 有 | 有 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 比 較 例 | 有 | 無 | 95 | 92 | 84 | 72 |
| | 無 | 有 | 90 | 77 | 62 | 48 |

本試験に金属薄膜として 0.01 mm 厚のアルミニウム薄膜、銅薄膜、銀薄膜、ニッケル (20%) - 銅 (80%) 合金薄膜を用いた場合についても前記同様な条件で性能を調べた。又水素合金として Mg_2Ni , $MgCu_2$, $Ti_{0.9}Zr_{0.1}$ などの

微粉末 (1 ~ 3 μm) を用いた場合についても調べたが、いずれも水素吸収能力を発揮することが認められた。

尚、使用環境温度が非常に高く、紙やプラスチックが耐えられないときには、これらに代えて、適当な金属、合金あるいはセラミックを使用すればよい。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図 (a) は本考案水素ガス除去器の一実施態様の一部欠截外觀図、第 1 図 (b) はその A 部の拡大断面図である。図において、1 は水素吸蔵性合金微粉末、2 は水素透過性金属薄膜、3 は紙、4 は多数の窓枠を設けたプラスチック容器である。

| | |
|------|---------|
| 復代理人 | 内 田 明 |
| 復代理人 | 萩 原 允 一 |

第 1 図

